

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-045722
(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl. H01M 4/88
H01M 4/86
H01M 8/02

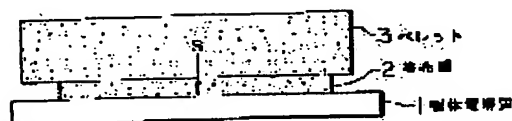
(21)Application number : 09-203356 (71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD
KYOCERA CORP
(22)Date of filing : 29.07.1997 (72)Inventor : HISHINUMA YUICHI
MATSUZAKI YOSHIO
AKIYAMA MASAHIDE
YAMASHITA SHOJI

(54) MANUFACTURING METHOD OF AIR POLE FOR SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL AND SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL HAVING AIR POLE MANUFACTURED BY THIS METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress generation of a reaction product on an interface at the time of firing and make it possible to fire an air pole at a high temperature.

SOLUTION: In this method, a solid electrolyte 1 is coated with a paste containing raw material powder as an air pole material, and a pellet 3 containing $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O(3+\delta)$ as main constituent, is placed on this coating film 2 and fired. With this, excess of the elements A, B caused by diffusion of the elements C, D into the solid electrolyte 1 on the interface is supplemented by supplying the elements C, D from the pellet 3 and the excess of the elements A, B is suppressed. Here, one or more of La, Y, Sm, and Gd is used as the A, one or more of Sr, Ba, and Ca as the B, one or more of Mn and Co as the C, one or more of Cr, Ni, Mg, Zr, Ce, Fe, and Al as the D, and $0 \leq x \leq 0.50$, and $0 \leq y \leq 0.50$ are given.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-45722

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 1 M 4/88
4/86
8/02H 0 1 M 4/88
4/86
8/02T
T
E

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-203356

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月29日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 菱沼 祐一

神奈川県横浜市金沢区釜利谷東6-36-1

(72) 発明者 松崎 良雄

東京都荒川区南千住3-28-70-901

(74) 代理人 弁理士 鈴木 弘男

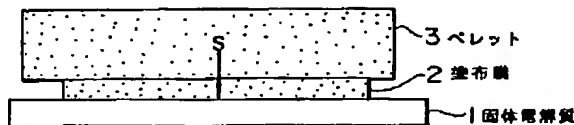
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法およびこの方法により作製された空気極を有する固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 焼成時に界面における反応生成物の生成を抑制し且つ空気極を高温で焼成することができ固体電解質型燃料電池用空気極の作製方法及びこの方法で得られた空気極を有する固体電解質型燃料電池の提供。

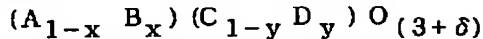
【解決手段】 固体電解質上に空気極材料の原料粉体を含むペーストを塗布し、この塗布膜上に、 $(A_1 - x B_x)(C_1 - y D_y)O_{(s+y)}$: (I) を主成分とするペレットを設置して焼成することにより、界面での固体電解質中への元素C、Dの拡散による元素A、Bの過剰が、ペレットからの元素C、Dの供給によって補われ、元素A、Bの過剰が抑制される、空気極材料の主成分がIである固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。AはLa、Y、Sm、Gdの1つ以上。BはSr、Ba、Caの1つ以上。CはMn、Coの1つ以上。DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alの1つ以上で、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ 。



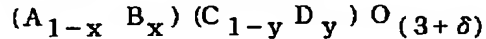
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 空気極材料の主成分が

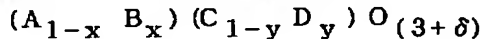


である固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法において、固体電解質上に空気極材料の原料粉体を含有するペーストを塗布し、この塗布膜上に



を主成分とするペレットを設置して焼成することにより、界面での固体電解質中への元素 C、D の拡散による元素 A、B の過剰が、ペレットからの元素 C、D の供給によって補なわれ、元素 A、B の過剰が抑制され、ここで A は La、Y、Sm、Gd のいずれか 1 つ又は 2 つ以上の組合せ、B は Sr、Ba、Ca のいずれか 1 つ又は 2 つ以上の組合せ、C は Mn、Co のいずれか 1 つ又は 2 つ以上の組合せ、D は Cr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Al のいずれか 1 つ又は 2 つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ である、ことを特徴とする固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項 2】 前記空気極材料が



を主成分とし、イットリアを固溶したジルコニア (YSZ) との混合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項 3】 前記焼成が 1300°C 以上の温度で行えることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項 4】 前記空気極材料の原料粉体が平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項 5】 前記固体電解質がイットリアを固溶した安定化ジルコニア又は部分安定化ジルコニアであることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項 6】 前記塗布膜がスクリーン印刷法により固体電解質上に形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項 7】 一度塗布層を 1200°C 以下の温度で焼成した後、ペレットをその上に設置して 1300°C 以上の温度で焼成することを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項 8】 請求項 1-7 のいずれか 1 項に記載の方法により作製された空気極を有することを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は固体電解質型燃料電池

2

池の空気極の作製方法およびこの方法により作製された空気極を有する固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は省資源の観点からだけではなく、環境に対する影響の観点からもエネルギー源として注目されている。

【0003】 固体電解質型燃料電池 (SOFC) は固体電解質層の片面に燃料極、その反対面に空気極を配置した単電池と、隣接するそれぞれ単電池同士を電氣的に直列に接続し、かつ各単電池に燃料と酸化剤ガスを分配するセパレータとを交互に積層して複層のスタックとして構成されていて、燃料電池の中でも動作温度が $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ と高いことから発電効率が高く、構成材料がすべて固体であるため取扱いが容易であるなどの利点があるため、実用化が進んでいる。

【0004】 固体電解質型燃料電池の単電池 (セル) は中心となる固体電解質層の片面に最初に燃料極が 1450°C 程度の高温で焼成され、次に反対側の面に空気極が 1150°C 程度の低温で焼成されており、これらの電極はそれぞれ固体電解質層との間に界面を有している。固体電解質には主に 8YSZ (YSZ はイットリアをドープした安定化ジルコニア) または 3YSZ が用いられ、空気極材料としてストロンチウム等をドープした LaMnO₃ が用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来、空気極の作製は電解質の YSZ 上に前述の空気極材料をスクリーン印刷法やスラリーコート法等の方法で塗布し、 1150°C 程度の低温で焼成していた。

【0006】 1200°C 以上の高温で焼成すると空気極材料が電解質であるジルコニアと反応し、界面に高抵抗の反応生成物、ランタンジルコネート (La₂Zr₂O₇) を生成して、空気極の電極性能を低下させる欠点がある。また、 1200°C 以下の温度で焼成すると前記反応生成物を生成しないが、燃料電池の運転温度 (1000°C) において経時的に電極構造が変化し、運転の長期安定性に問題を生ずる欠点がある。

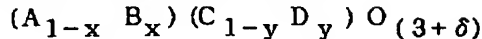
【0007】 よって、電極性能を損なうことなしに空気極を燃料極と共に高温で焼成することができる方法の開発が待望されていた。

【0008】 本発明は、上述の点にかんがみてなされたもので、焼成時に界面における反応生成物の生成を抑制し且つ空気極を高温で焼成することができ、そのため高い電極性能を持ち且つ長期安定性にも優れた空気極を作製することができる固体電解質型燃料電池用空気極の作製方法およびこの方法により作製された空気極を有する固体電解質型燃料電池を提供することを目的とするものである。

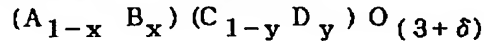
【0009】

【課題を解決するための手段】 上記問題点を解決するた

め本発明は、空気極材料の主成分が



である固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法において、固体電解質上に空気極材料の原料粉体を含有するペーストを塗布し、この塗布膜上に



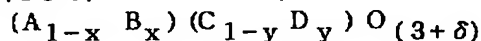
を主成分とするペレットを設置して焼成することにより、界面での固体電解質中への元素C、Dの拡散による元素A、Bの過剰が、ペレットからの元素C、Dの供給によって補なわれ、元素A、Bの過剰が抑制され、ここでAはLa、Y、Sm、Gdのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Coのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ であることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明を図面に基づいて説明する。

【0011】図1は本発明による空気極の作製方法を説明する図である。

【0012】本発明による空気極の作製方法は、空気極材料として、



を主成分とし、イットリアを固溶したジルコニア（YSZ）との混合体を使用されている。この平均粒径 $10 \mu m$ 30

比較例1 空気極：材料組成 $La_{0.8}Sr_{0.1}MnO_3$ 、平均粒径 $2 \mu m$

ペレット：なし

電解質への焼付け温度： $1450^\circ C$

電解質： $10 mol \% Y_2O_3 - 90 mol \% ZrO_2$ （10YSZ）板

比較例2 空気極：材料組成 $La_{0.8}Sr_{0.1}MnO_3$ 、平均粒径 $2 \mu m$

ペレット：なし

電解質への焼付け温度： $1500^\circ C$

電解質： $10 mol \% Y_2O_3 - 90 mol \% ZrO_2$ （10YSZ）板

比較例3 空気極：材料組成 $La_{0.8}Sr_{0.1}MnO_3$ 、平均粒径 $2 \mu m$

ペレット：なし

電解質への焼付け温度： $1150^\circ C$

電解質： $10 mol \% Y_2O_3 - 90 mol \% ZrO_2$

（10YSZ）板

実施例1 空気極：材料組成 $La_{0.8}Sr_{0.1}MnO_3$ 、平均粒径 $2 \mu m$

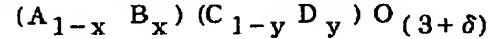
ペレット： $La_{0.8}Sr_{0.1}MnO_3$ 、厚さ2mm、仮焼温度 $1500^\circ C$ 、気孔率30%の仮焼体

電解質への焼付け温度： $1450^\circ C$

電解質： $10 mol \% Y_2O_3 - 90 mol \% ZrO_2$ （10YSZ）板

実施例2 空気極：材料組成 $La_{0.8}Sr_{0.1}MnO_3$ 、平均粒径 $2 \mu m$

* m以下の空気極材料の原料粉体を、イットリアを固溶した安定化ジルコニア又は部分安定化ジルコニアからなる固体電解質型燃料電池の固体電解質1の上にスクリーン印刷法等により塗布し、この塗布膜2上に



を主成分とするペレット3をに設置して $1300^\circ C$ 以上の温度で焼成することにより、界面での電解質1中への元素C、Dの拡散による元素A、Bの過剰が、ペレットからの元素C、Dの供給によって補なわれ（この供給方向を図1の矢印Sで示す）、元素A、Bの過剰が抑制される。ここでAはLa、Y、Sm、Gdのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Coのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ である。

【0013】なお、一度塗布層を $1200^\circ C$ 以下の温度で焼成した後、ペレット3をその上に設置して $1300^\circ C$ 以上の温度で焼成することもある。

【0014】本発明で用いるペレットとしては仮焼体や焼結体がある。

【0015】

【実施例】次に本発明の比較例、実施例について説明する。

【0016】図1に示すようなセットアップで空気極を固体電解質上に焼付け、分極特性を評価した。空気極の組成、粒径、焼付け温度等は以下のとおりである。

ペレット： $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 、厚さ2mm、仮焼温度1500℃、気孔率30%の仮焼体

電解質への焼付け温度：1500℃

電解質：10mol % Y_2O_3 - 90mol % ZrO_2 (10YSZ) 板

上記比較例、実施例の評価は次のようである。

【0017】図2は従来法で高温焼成した空気極の性能を説明する図である。

【0018】図3は本発明の方法で高温焼成した空気極の性能を従来法で低温焼成した空気極の性能と比較して説明する図である。

【0019】図2は1000℃で一定電流密度通電し続けた時の空気極の分極の時間変化を示すもので、縦軸に過電圧 (v)、横軸に通電時間 (hr) を示す。電流密度は0.3 A/cm² である。図2から比較例1、2とも劣化はみられないが、分極の絶対値が大きく、電極性能がはじめから低いことが分かる。

【0020】図3は1000℃で一定電流密度通電し続けた時の空気極の分極の時間変化を示すもので、縦軸に過電圧 (v)、横軸に通電時間 (hr) を示す。図3から比較例3では時間とともに劣化しているが、実施例1、2は劣化していないことが分かる。なお、図中の10YSZとはY、O₃ が10モル、ZrO₂ が90モルのYSZを言う。電流密度は0.3 A/cm² である。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では空気極の焼成時に空気極材料と同様の組成を有するペレットを空気極上に設置して焼成するようにしたので次のような*

*極めて優れた効果が得られる。

(1) 焼成時に界面における反応生成物の生成を抑制し且つ空気極を高温で焼成することができ、その結果高い電極性能を持ち且つ長期安定性にも優れた空気極を作製することができるようになった。

10 (2) 従来は単電池の製作にあたり、最初に中心となる固体電解質層の片面に燃料極を1450℃程度の高温で焼成し、次に固体電解質層の反対側の面に空気極を1150℃程度の低温で焼成していたが、本発明により燃料極と空気極を高温度で同時に焼成できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による空気極の作製方法を説明する図である。

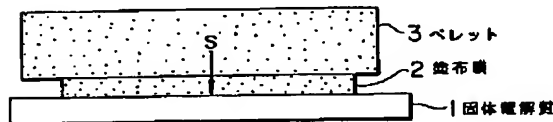
【図2】従来法で高温焼成した空気極の性能を説明する図である。

20 【図3】本発明の方法で高温焼成した空気極の性能を従来法で低温焼成した空気極の性能と比較して説明する図である。

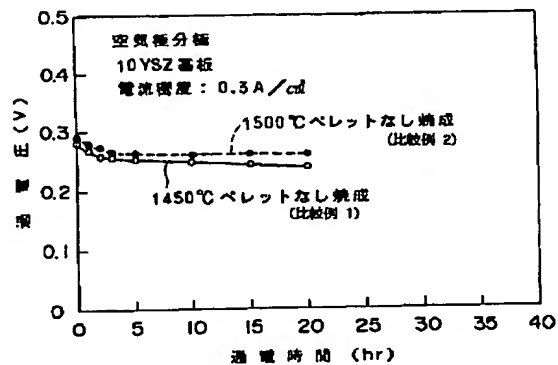
【符号の説明】

- 1 固体電解質
- 2 塗布膜
- 3 ペレット

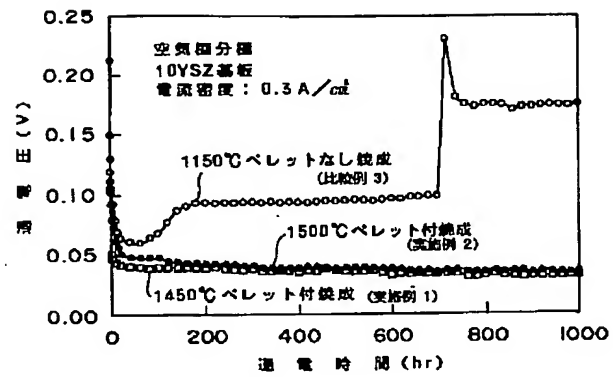
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 雅英
 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
 式会社総合研究所内

(72)発明者 山下 祥二
 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
 式会社総合研究所内